

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2004 年 3 月 11 日 (11.03.2004)

PCT

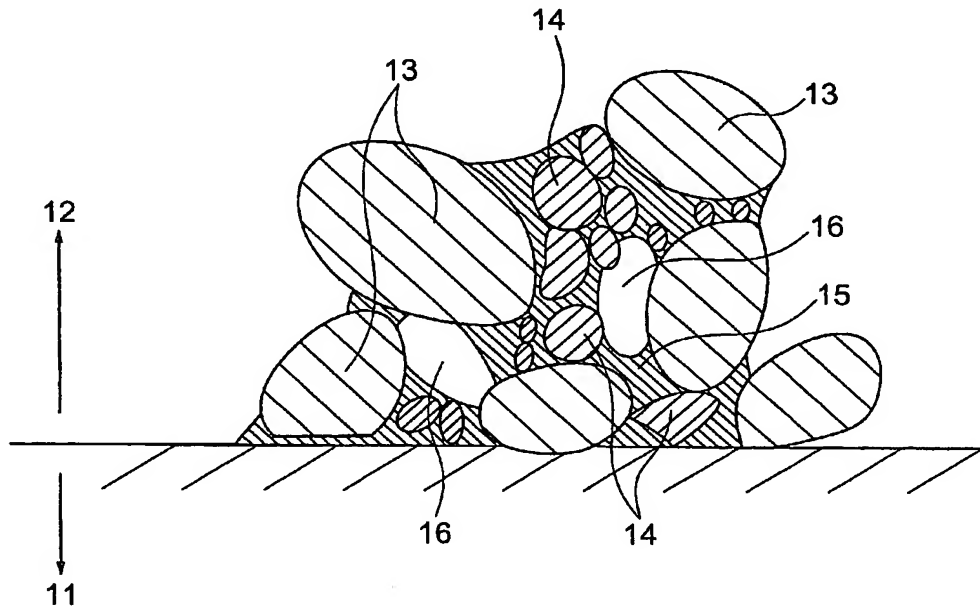
(10) 国際公開番号  
WO 2004/020364 A1

- (51) 国際特許分類<sup>7</sup>: C04B 35/64, F27D 3/12 (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三井金属鉱業株式会社 (MITSUI MINING & SMELTING CO., LTD.) [JP/JP]; 〒141-8584 東京都品川区大崎一丁目 1 1 番 1 号 Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2003/011124
- (22) 国際出願日: 2003 年 8 月 29 日 (29.08.2003) (72) 発明者; および
- (25) 国際出願の言語: 日本語 (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 星野 和友 (HOSHINO, Kazutomo) [JP/JP]; 〒362-0021 埼玉県上尾市 原市 1 3 3 3-2 三井金属鉱業株式会社総合研究所内 Saitama (JP). 梶野 仁 (KAJINO, Hitoshi) [JP/JP]; 〒362-0021 埼玉県上尾市 原市 1 3 3 3-2 三井金属鉱業株式会社総合研究所内 Saitama (JP). 井筒 靖久 (IDUTSU, Yasuhisa) [JP/JP]; 〒836-0817 福岡県大牟田市 浅牟田町 3-1 三井金属工業株式会社セラミック事業部内 Fukuoka (JP). 堀内 幸士 (HORIUCHI, Koushi) [JP/JP]; 〒836-0817 福岡県大牟田市 浅牟田町 3-1 三井金属株式会社セラミック事業部内 Fukuoka (JP).
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
- |                |                               |    |
|----------------|-------------------------------|----|
| 特願2002-253079  | 2002 年 8 月 30 日 (30.08.2002)  | JP |
| 特願2002-253042  | 2002 年 8 月 30 日 (30.08.2002)  | JP |
| 特願 2002-304876 |                               |    |
|                | 2002 年 10 月 18 日 (18.10.2002) | JP |
| 特願 2002-305924 |                               |    |
|                | 2002 年 10 月 21 日 (21.10.2002) | JP |

[続葉有]

(54) Title: ELECTRONIC COMPONENT BURNING JIG

(54) 発明の名称: 電子部品焼成用治具



(57) Abstract: An electronic component burning jig comprising a base (11) and a zirconia layer (12) with which the surface of the base is characterized in that the zirconia layer containing one or more metal oxides forming a liquid phase is fired and the liquid phase (15) is crystallized after the firing to improve the separation resistance and wear resistance. Even when the zirconia layer is formed by a low-cost method such as coating, the zirconia layer is not separated from the base and no particle comes off the zirconia layer.

[続葉有]



(74) 代理人: 森 浩之 (MORI, Hiroyuki); 〒101-0042 東京都千代田区 神田東松下町 3 7 林道ビル 5 階 扶桑特許事務所内 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約: 基材11、該基材表面に被覆されたジルコニア層12を含んで成る電子部品焼成用治具において、耐剥離性及び耐摩耗性を向上するために液相を形成する1種以上の金属酸化物を有するジルコニア層を焼成して、焼結後にこれらの液相15が結晶化することを特徴とする電子部品焼成用治具。この電子部品焼成用治具は塗布法等の安価な方法でジルコニア層を形成しても、基材から剥離したり、脱粒が生じたりすることがない。

## 明細書

## 電子部品焼成用治具

## 5 技術分野

本発明は、誘電体、積層コンデンサ、セラミックコンデンサ、圧電素子、サーミスタ等の電子部品を焼成する際に用いる、セッター、棚板、匣鉢等の電子部品焼成用治具に関する。

## 10 発明の背景

電子部品焼成用治具として必要な性能は耐熱性や機械的強度の他に、焼成するセラミック電子部品と反応しないことが要求される。誘電体等の電子部品ワークが焼成用治具と接触し反応すると、融着したり、ワークの組成変動によって特性低下が生ずる等の問題点がある。

15 通常これらの電子部品焼成用治具の基材として、アルミナ系材料、アルミナームライト系材料、アルミナージルコニア系材料、アルミナーマグネシア系スピネル材料、アルミナームライトーコージェライト系材料、又はこれらの組み合わせによる材料が使用されている。

20 またワークとの反応を防止するために、表面層にジルコニア（酸化ジルコニウム）を被覆する方法が採用されている。ジルコニアは基材との反応性は低い、該基材との熱膨張係数の差が大きいため繰り返し熱サイクルが生ずる使用環境下では治具の被覆に亀裂が生じたり、剥離するといった問題がある。また治具を繰り返し使用する場合、表面のジルコニア層に含まれる粒子が脱落する耐脱粒性や耐摩耗性が低いと、電子部品に微粒子が混入し著しい問題となる。

25

更にジルコニアは略 1 1 0 0 °C 近傍で単斜晶から正方晶への相変化が起こる。その結果繰り返し熱サイクルによる相変態に伴う熱膨張係数の変化により、ジルコニアの被覆層が脱離し、亀裂が発生して焼成する電子部品が基材の影響を受け易いという問題点がある。

- 5      このような問題点を解決するために、ジルコニア表面層と基材の間に酸化アルミニウム（アルミナ）から成る中間層を存在させた電子部品焼成用治具が提案されている。しかしこの電子部品焼成用治具では、アルミナの焼結性が悪く、ジルコニア表面層と基材との中間層として十分な密着性を持たず、熱サイクルに伴うジルコニア表面層の膨張、
- 10   収縮に伴う熱応力に抗して剥離を防止できないという欠点がある。

- 又電子部品焼成用治具の基材表面にジルコニア層（又はジルコニア膜）を形成する方法として、塗布法、ディップコート法やスプレーコーティング法等がある。これらの方法は、比較的安価で工業用生産に適するが、形成されたジルコニア層の耐脱粒性や耐摩耗性が十分でない
- 15    場合がある。特に繰り返し熱サイクルが電子部品焼成用治具に負荷される環境では、ジルコニア層が基材から剥離したり、脱粒が生じたりする場合がある。

- 又比較的粒子の粗い粗粒を用いてジルコニア層を形成する場合は、ジルコニア層の緻密化が起こらず、又気孔が多く形成されて基材との
- 20    熱膨張差を緩和する方向に作用する。しかしジルコニア膜と基材と密着性が悪く、膜の焼結性も低下して剥離の原因となることがある。

- これらの欠点を解消するために、特開 2001-213666 号公報（段落 0011）及び特開平 8-253381 号公報に示すように、金属酸化物から成る部分熔融結合材をジルコニア層に添加した電子部品焼成用治具が
- 25    提案されている。例えば特開 2001-213666 号公報には、酸化アルミ

ニウム ( $Al_2O_3$ ) を必須成分として含み、これに酸化イットリウム ( $Y_2O_3$ )、酸化カルシウム ( $CaO$ )、酸化マグネシウム ( $MgO$ ) 及び酸化ストロンチウム (ストロンチア、 $SrO$ ) から選択される 1 種類以上、好ましくは 2 種類以上の金属酸化物を添加した部分溶融結合材を含む電子部品焼成用治具が開示されている。

この電子部品焼成用治具中の部分溶融結合材は、粗粒ジルコニア及び／又は微粒ジルコニアを結合して強度を向上させ、及び基材との密着性を向上させてジルコニア層の剥離や粉化を抑制するという効果が得られ、従って強度が十分で、経済的な製造を可能にする。

10      しかしながら特開 2001-213666 号公報に記載の部分溶融結合材は、前述の通り必須成分である酸化アルミニウムの他に第 2 又は第 3 以降の金属酸化物を必須成分としているため、選択の幅がやや狭く、より広い範囲の金属酸化物が使用できる部分溶融結合材を有する電子部品焼成用治具が要請されている。

15      又ジルコニアを基材の表面にのみ被覆した電子部品焼成用治具では、焼成時や繰り返し使用時に基材表面が基材裏面に比較して収縮が大きくなりがちで、基材が反って湾曲が生じたりすることがあった。このような問題点を解消するために基材の表面だけでなく、基材裏面にも表面側と同じジルコニアを被覆した電子部品焼成用治具が提案されて  
20      いる (特開 2002-37676 号公報、特開 2001-130084 号公報及び特許第 3139962 号公報参照)。

このような表裏面にジルコニア層等を有する 3 層構造の電子部品焼成用治具では、性能向上に関する検討が不十分で、基材の反りは防止できるものの、他の性能例えば耐剥離性等に関しては十分に解明され  
25      ていない。

## 発明の開示

本発明の目的はこれらの問題点を有する従来の電子部品焼成用治具の材質や構造を検討して、該電子部品焼成用治具の各種特性を向上させることにある。

- 5      本発明の第1の課題は、このような従来技術の問題点のうち、塗布法等の安価な方法でジルコニア層を形成しても、基材から剥離したり、脱粒が生じたりしない電子部品焼成用治具を提供することである。

- 10      本発明の第2の課題は、このような従来技術の問題点のうち、中間層の材質を変更して各種特性特に耐剥離性及び強度等に優れた電子部品焼成用治具を提供することである。

本発明の第3の課題は、このような従来技術の問題点のうち、部分溶融材の使用の制限を解消して、幅広い種類の金属酸化物を最小限の制約下で使用して、強度が高く、基材との密着性にも優れたジルコニア層を有する電子部品焼成用治具を提供することである。

- 15      本発明の第4の課題は、このような従来技術の問題点のうち、その表裏面にジルコニア層や金属酸化物被覆層を有する3層型の電子部品焼成用治具の性能をより向上させることを可能にした電子部品焼成用治具を提供することである。

- 20      本発明は、第1に、基材、該基材表面に被覆されたジルコニア層を含んで成る電子部品焼成用治具において、耐剥離性及び耐摩耗性を向上するために液相を形成する1種以上の金属酸化物を有するジルコニア層の焼成して、焼結後にこれらの液相が結晶化することを特徴とする電子部品焼成用治具（以下第1発明ともいう）である。

- 25      又本発明は、第2に、基材、該基材表面に被覆された酸化アルミニウムを含んで成る中間層、及び該中間層上に形成されたジルコニア表

面層を含んで成ることを特徴とする電子部品焼成用治具において、ジルコニア表面層／中間層／基材から成る電子部品焼成用治具の焼成に際して、耐剥離性を向上するために中間層が焼結助剤として１種以上の金属酸化物を含んで成ることを特徴とする電子部品焼成用治具（以下第２発明ともいう）である。

次いで本発明は、第３に、平均粒径 30～500  $\mu\text{m}$ の粗粒ジルコニアと平均粒径 0.1 ～10  $\mu\text{m}$ の微粒ジルコニアを、部分熔融結合材により結合して形成したジルコニア層を基材上に被覆した電子部品焼成用治具において、部分熔融結合材が（a）酸化アルミニウム又はアルミナ・マグネシア系スピネル複合酸化物、（b）希土類金属酸化物、遷移金属酸化物及びアルカリ土類金属酸化物から選択される１種以上の金属酸化物と酸化アルミニウムの混合物、（c）希土類酸化物、遷移金属酸化物及びアルカリ土類金属酸化物から成る群から選択される２種類以上の金属酸化物の混合物、あるいは（d）希土類金属酸化物、遷移金属酸化物及びアルカリ土類金属酸化物から選択される１種以上の金属酸化物とアルミナ・マグネシア系スピネル型複合酸化物の混合物であることを特徴とする電子部品焼成用治具（以下第３発明ともいう）である。

次いで本発明は、第４に、基材の表面にジルコニア表面層を、前記基材の裏面に金属酸化物被覆層を形成した電子部品焼成用治具において、（a）前記基材とジルコニア表面層間及び前記基材と金属酸化物被覆層間の少なくとも一方に中間層を形成し、あるいは（b）前記ジルコニア表面層及び前記金属酸化物被覆層の少なくとも一方が１種類以上の金属酸化物から成る焼結助剤を含み、あるいは（c）前記基材の側面に金属酸化物被覆層を形成し、あるいは（d）前記金属酸化物被

覆層がジルコニアを含有しない、ことを特徴とする電子部品焼成用治具（以下第4発明ともいう）である。

以下本発明を詳細に説明する。

前記第1発明では、ジルコニア層に含まれる液相を形成する金属酸  
5 化物として、酸化イットリウム、酸化ランタン等の希土類酸化物、酸  
化カルシウム、酸化バリウム等のアルカリ土類酸化物、及び酸化チタ  
ン、酸化ニオブ、酸化マンガン等の遷移金属酸化物から選択される1  
種以上の金属酸化物又は酸化アルミニウムを選択する。これにより、  
耐剥離性、耐摩耗性に優れたジルコニア層を含む電子部品焼成用治具  
10 を提供できる。

第1発明では1種類以上の金属酸化物又は酸化アルミニウムを選択  
することにより、これらの酸化物が主成分のジルコニア層を含む2種  
類以上の酸化物間で反応が起こり、一部には熔融して液相を形成し、  
ジルコニア粒子間の結合を強固にする。さらに液相を形成した焼結後  
15 にはこれらの反応生成物が結晶化することが望ましい。結晶化により  
電子部品を焼成する温度、例えば1300℃におけるジルコニア層の  
耐久性は良好に保たれる。

これらのジルコニア層に含まれる金属酸化物としては複合酸化物の  
形で添加することができる。例えば酸化バリウムと酸化チタンの2種  
20 類の金属酸化物を添加する場合、適量のチタン酸バリウム複合酸化物  
として添加することができる。

また上記の金属酸化物以外にジルコニア層に含まれる不純物、例え  
ば、酸化亜鉛、酸化ビスマス、酸化ナトリウム、酸化珪素等は上記の  
金属酸化物との反応を促進する場合にも、より好ましくは1wt%、  
25 最大でも5wt%以下にすることが好ましい。これらの不純物が5w



t %を越えると、液相形成温度が低下し、電子部品の焼成温度、例えば1300℃でも液相が形成され、ジルコニア層の表面で焼成する電子部品と反応が起こったり、耐剥離性が低下する。またこのように不純物が5 wt %を越えて多くなると、ジルコニア層の焼結後にガラス相が形成され易くなり、ジルコニア層が変形したり結合強度が著しく低下する原因となる。

ジルコニア層に添加する金属酸化物粒子の粒径は0.1 μm~100 μmを選択できるが、液相を形成する成分として添加する場合には10 μm以下が望ましい。ジルコニア層を形成する主成分のジルコニア粒子は未安定化、部分安定化、安定化ジルコニアを用いることができ、これらの粒径は、ジルコニア層の表面粗さや気孔径を考慮して各種選択できる。例えば平均粒径は100 μmである。

さらに主成分のジルコニア粒子として平均粒径1 μmの微粒と平均粒径100 μmの粗粒を組み合わせることもできる。このような場合には微粒ジルコニアと添加した金属酸化物が反応し、液相を形成してジルコニア層の結合強度を高めることができる。

ジルコニア層に添加する金属酸化物の量は好ましくは0.1 wt %から20 wt %であり、これ以上添加量が増えると電子部品ワークとの反応が起こったり、ガラス相が形成されて耐剥離性が低下する等の問題が生ずる。

基材表面へのジルコニア層の形成は、ジルコニウム化合物溶液の塗布及び熱分解による方法、ジルコニア化合物溶液やジルコニア粉末及び選択した金属酸化物の溶液をスプレーコーティングする方法、基材をこれらの溶液に浸漬した後、熱分解して前記化合物をジルコニアに変換する方法等の従来法に従って行えばよい。使用する基材は従来と

同様に良く、例えばアルミナ系、アルミナ-ムライト系、アルミナ-マグネシア系スピネル材料、アルミナ-ムライト-コージェライト系材料、又はこれらの組み合わせによる材料が使用される。

このような基材とジルコニア層を含む電子部品焼成用治具の焼成温度は、実際に電子部品を焼成する温度より高い温度で焼成して本発明の電子部品焼成用治具が使用時に劣化しないようにすることが望ましい。従って通常の電子部品焼成温度は1200～1400℃であるので、ジルコニア層焼成温度は1300～1600℃程度とすることが好ましい。

- 10      このような第1発明におけるジルコニア層は安価な厚膜形成法によるものであって、ジルコニア層の耐剥離性、耐摩耗性に優れた電子部品焼成用治具を提供することができる。

15      前述した通り、第2発明は、基材、該基材表面に被覆された酸化アルミニウム（アルミナ）を含んで成る中間層、及び該中間層上に形成されたジルコニア表面層を含んで成ることを特徴とする電子部品焼成用治具において、ジルコニア表面層／中間層／基材から成る電子部品焼成用治具の焼成に際して、耐剥離性を向上するために中間層が焼結助剤として1種以上の金属酸化物を含んで成ることを特徴とする電子部品焼成用治具である。

- 20      該第2発明では、アルミナ中間層に含まれる焼結助剤の金属酸化物として、酸化イットリウムを除く酸化セリウム、酸化ランタン等の希土類酸化物、及び酸化ジルコニウムを除く酸化チタン、酸化ニオブ、酸化マンガン等の遷移金属酸化物、及び酸化バリウム、から選択される1種以上の金属酸化物と酸化アルミニウムを選択することにより、
- 25      耐剥離性に優れたアルミナ中間層を含むジルコニア表面層／アルミナ

中間層／基材から成る電子部品焼成用治具を提供できる。

第2発明では、1種類以上の金属酸化物を選択することにより、これらの酸化物が焼結助剤として作用し、また中間層の主成分としてアルミナと焼結助剤を含む2種類以上の酸化物間で反応が起こり、また一部には熔融して液相を形成し、ジルコニア表面層／アルミナ中間層、アルミナ中間層／基材間の耐剥離性を向上させ、またジルコニア－アルミナ粒子間やアルミナ粒子同士の結合を強固にする。さらに液相を形成した焼結後にはこれらの反応生成物が結晶化することが望ましい。結晶化により電子部品を焼成する温度、例えば1300℃におけるアルミナ中間層の耐剥離性や耐亀裂進展性は良好に保たれる。

アルミナ中間層に含まれる金属酸化物としては複合酸化物の形で添加することができる。例えば酸化バリウムと酸化チタンの複合酸化物としてチタン酸バリウム複合酸化物を添加することができる。

又上記の金属酸化物以外にアルミナ中間層に含まれる不純物、例えば、酸化亜鉛、酸化ビスマス、酸化ナトリウム、酸化珪素等は上記の金属酸化物との反応を促進することがあるが、この場合にも、前記不純物は、好ましくは1wt%、最大でも5wt%以下にすることが好ましい。

これらの不純物が5wt%を越えると、過剰な焼結により表面層に亀裂が発生したり、また液相形成温度が低下し、電子部品の焼成温度、例えば1300℃でも液相が形成され、ジルコニア表面層／アルミナ中間層間又は中間層／基材間における耐剥離性が低下する。またこのように不純物が5wt%を越えて多くなると、アルミナ中間層の焼結後にガラス相が形成され易くなり、中間層の強度が低下することがある。

アルミナ中間層に添加する金属酸化物粒子の粒径は $0.1\text{ }\mu\text{m}\sim 100\text{ }\mu\text{m}$ を選択できるが、焼結助剤成分として添加する場合には $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下が望ましい。中間層を形成する主成分のアルミナ粒子の粒径はジルコニア表面層や基材とのマッチングに応じて適宜選択でき、通常は平均粒径 $1\sim 100\text{ }\mu\text{m}$ であるが、粗粒と微粒の組み合わせや粒度分布の広い粒子を選択しても良い。

このような場合には微粒アルミナと添加した金属酸化物が反応し、焼結助剤として作用したり、液相を形成してアルミナ中間層の結合強度を高めることができる。

10 添加する金属酸化物の添加量は主成分であるアルミナ量に対して好ましくは $0.1\text{ wt}\%$ から $20\text{ wt}\%$ であり、これ以上添加量が増えると中間層に添加した元素がジルコニア表面層に拡散して、ジルコニア層に悪い影響を与えたり、また中間層にガラス相が形成されて耐剥離性が低下する等の問題が生ずる。

15 前記中間層は塗布－熱分解法、スプレー法及びディップコート法等により基材表面に形成できる。塗布－熱分解法は対応金属の硝酸塩等の金属塩水溶液を基材表面に塗布し熱分解により対応する金属酸化物に変換し基材表面に被覆する方法である。スプレー法は所定の粒径の金属酸化物粒子を溶媒に懸濁させてこの溶媒を基材表面に噴射しかつ  
20 溶媒を飛散させて金属酸化物を基材表面に被覆する方法である。又ディップコート法は対応金属酸化物を溶解又は懸濁させた溶液に基材を浸して金属酸化物を含有する液層を基材表面に形成しかつ乾燥して溶媒を除去して金属酸化物層を形成する方法である。

塗布－熱分解法及びディップコート法は生成する金属酸化物粒子の  
25 粒径を調節しにくく、所望の粒径分布の金属酸化物、例えば前述の粗

粒子と微粒子から成る金属酸化物の中間層を形成する場合には所定の粒径の金属酸化物粒子を直接噴霧するスプレー法によることが望ましい。

中間層の厚さは特に限定されないが、金属酸化物の微粒子のみで形成する場合は 10～200  $\mu\text{m}$  が好ましく、各製造法における基材への金属や金属化合物の噴霧量又は金属や金属化合物の溶液の被覆量及び除去される溶媒量を考慮することにより、形成される中間層の厚さを任意に調節できる。

このようにして形成した中間層は高温焼成することにより、中間層に変換する。その焼成温度は実際に電子部品を焼成する温度より高い温度にして第 2 発明の電子部品焼成用治具が使用時に劣化しないようにすることが望ましい。通常の電子部品の焼成温度は 1200～1400℃ であるので、中間層焼成温度は 1300～1600℃ 程度とすることが好ましい。なお中間層の焼成はジルコニア表面層を形成した後に該ジルコニア表面層の焼成と同時に行っても良く、それにより焼成工程の回数を減らすことができる。

このように形成される中間層上にジルコニア表面層を形成する。その製法は前記中間層と同様に、塗布・熱分解法、スプレー法及びディップコート法等がある。

このジルコニア層はランダムな粒径のジルコニアを焼成することにより形成しても良いが、前記中間層の場合と同様に粗粒子と微粒子を混合して、例えば平均粒径 30～500  $\mu\text{m}$  のジルコニア粗粒子と平均粒径 0.1～10  $\mu\text{m}$  のジルコニア微粒子を混合して存在させると、気孔率の大きいジルコニア粗粒子により表面層に空隙が形成され、中間層による空隙形成能に加えてジルコニア表面層の空隙形成能によりジルコ

ニア表面層と中間層との熱膨張率の差をより完全に吸収し緩和することができる。なおジルコニア表面層の場合も粗粒子は全体に対して 90 重量%以下とすることが望ましい。

又ジルコニア表面層の材質として具体的には未安定化ジルコニア、

- 5 部分安定化ジルコニア及び安定化ジルコニア等が使用できるが、該ジルコニア表面層は電子部品と直接接触するため、該電子部品に悪影響を与えるものであってはならず、従ってイットリア、カルシア及びマグネシア等により部分安定化又は安定化させたジルコニア又はそれらの混合物を使用することが望ましい。

- 10 ジルコニアは室温では単斜晶系であり、温度上昇とともに、単斜晶系→(～1170℃)→正方晶系→(～2370℃)→立方晶系の相変態が起こるが、ジルコニアにイットリアやマグネシア等の部分熔融結合材(安定化剤)を固溶させることにより、高温相である正方晶や立方晶を室温下で「安定化」できる。

- 15 使用する基材は通常のセラミックス系耐火物で良く、例えばアルミナ系、アルミナ-ムライト系、アルミナ-ムライト-コーージェライト系材料、又はこれらの組み合わせによる材料が使用される。

このような構成から成る第 2 発明によると、従来のアルミナ中間層に代えて、各種特性特に耐剥離性及び強度等に優れた中間層を有する

- 20 電子部品焼成用治具を提供することができる。

次に前記第 3 発明は、平均粒径が 30～500  $\mu\text{m}$  の粗粒ジルコニアと平均粒径 0.1 ～10  $\mu\text{m}$  の微粒ジルコニアを有するジルコニア層を基材上に被覆して電子部品焼成用治具を構成する際に上記部分熔融結合材を使用することにより強度を補強して剥離等を防止する。

- 25 粗粒ジルコニアを単独で使用するとジルコニア層の緻密化が十分に

進行せず気孔が多く形成されるため、基材との熱膨張差が緩和又は吸収される。更に微粒子状の部分熔融結合材を使用することにより、該部分熔融結合材がジルコニア層と基材との間の密着性を向上させて従来は並立しえなかった「基材とジルコニア層間の熱膨張率の差異の減少による剥離防止」と「基材とジルコニア層の密着性の向上」を達成  
5 できる。

第3発明では、平均粒径が $30\sim 500\mu\text{m}$ の粗粒ジルコニアと平均粒径が $0.1\sim 10\mu\text{m}$ の微粒ジルコニアとを使用し、これらを前述の部分熔融結合材により結合してジルコニア層を形成する。この発明では、  
10 微粒ジルコニアを併用することにより粗粒ジルコニア単独の場合と比較してジルコニア層としての強度が向上し、その上で、「基材とジルコニア層間の熱膨張率の差異の減少による剥離防止」と「基材とジルコニア層の密着性の向上」を達成できる。

第3発明の電子部品焼成用材料はジルコニアを主成分とし、平均粒径が $30\sim 500\mu\text{m}$ の粗粒ジルコニアと、平均粒径が $0.1\sim 10\mu\text{m}$ の微粒ジルコニアを必須成分とする。粗粒ジルコニアは平均粒径が $30\mu\text{m}$ 未満であると、基材との熱膨張差による応力緩和効果が小さく、剥離を生じやすくなり、又粗粒ジルコニアの平均粒径が $500\mu\text{m}$ を越えると焼結性が低下する。微粒ジルコニアの平均粒径が $0.1\mu\text{m}$ 未満であると、粗粒ジルコニアとの粒径差が大き過ぎて粗粒ジルコニアと基材の密着性を向上させるという効果が小さくなり、又 $10\mu\text{m}$ を越えると粗粒ジルコニアに近づいて微粒ジルコニア添加の効果が小さくなる。  
20

粗粒ジルコニアと微粒ジルコニアの重量比は75:25から25:75であることが望ましく、この範囲以外では焼結性が悪化したり、熱膨張差を緩和又は吸収できず剥離を生ずることがある。  
25

粗粒ジルコニアは電子部品との反応性を考慮して、未安定化ジルコニア、部分安定化ジルコニア及び安定化ジルコニア、あるいはこれらの混合物を使用することが望ましい。安定化又は部分安定化は酸化イットリウム（イットリア、 $Y_2O_3$ ）、酸化カルシウム（カルシア、 $CaO$ ）や酸化マグネシウム（マグネシア、 $MgO$ ）等をジルコニアに添加することにより達成できる。

ジルコニアは室温では単斜晶系であり、温度上昇とともに、単斜晶系→（～1170℃）→正方晶系→（～2370℃）→立方晶系の相変態が起こるが、ジルコニアにイットリアやマグネシア等の部分熔融結合材（安定化剤）を固溶させることにより、高温相である正方晶や立方晶を室温下で「安定化」できる。未安定化ジルコニアでは単斜晶系→正方晶の相変態による体積変化が生ずるが、部分熔融結合材が固溶した安定化ジルコニアでは相変態が起こらなくなる。

添加する部分熔融結合材は、酸化アルミニウム（アルミナ、 $Al_2O_3$ ）又はアルミナ・マグネシア系スピネル複合酸化物（ $Al_2MgO_4$ ）単独；酸化アルミニウムと、酸化チタン（チタニア、 $TiO_2$ ）等の遷移金属酸化物の混合物（チタン酸アルミニウム複合酸化物を含む）；あるいは希土類酸化物、遷移金属酸化物及びアルカリ土類金属酸化物から成る群から選択される2種類以上の金属酸化物の混合物；又は希土類酸化物、遷移金属酸化物及びアルカリ土類金属酸化物から成る群から選択される1種類以上の金属酸化物とアルミナ・マグネシア等のスピネル型複合酸化物の混合物である。

希土類酸化物としては、酸化イットリウム、酸化セリウム及び酸化ランタン等があり、遷移金属酸化物としては、酸化チタン、酸化ニオブ及び酸化マンガン等があり、アルカリ土類金属酸化物としては、酸



化カルシウム、酸化バリウム及び酸化ストロンチウム等がある。

この部分熔融結合材の金属酸化物粒子の粒径は  $0.1 \sim 100 \mu\text{m}$  の範囲で選択できる。

5 単独添加される酸化アルミニウム又はアルミナ・マグネシア系スピネル複合酸化物は基材とジルコニア層とのマッチングを良好にする。酸化アルミニウム以外の前記金属酸化物は、焼成時に液相を介して未安定化ジルコニア表面のジルコニア粒子と反応してジルコニアの一部を安定化させる機能を有する。

10 ジルコニアと部分熔融結合材の全量に対する部分熔融結合材の割合は  $3 \sim 25$  重量%程度であることが望ましい。添加量が  $3$  重量%未満であると添加効果が不十分になりやすく、又  $25$  重量%を越えると部分熔融結合材が基材に浸透したり、部分熔融結合材自体が独立してジルコニア層以外に熔融層を形成して密着性を低下させる恐れがある。

15 これらの金属酸化物を有する部分熔融結合材は、焼成時に粗粒ジルコニア同士又は粗粒ジルコニアと微粒ジルコニアとを結合してジルコニア層の強度を向上させる。ジルコニア焼結の観点から該部分熔融結合材はサブミクロンから  $10 \mu\text{m}$  程度の微粒子を使用することが望ましい。

20 基材表面へのジルコニア層（ジルコニア膜）の形成は、ジルコニウム化合物溶液の塗布及び熱分解による方法、ジルコニア粉末をスプレーする法、基材をジルコニウム化合物溶液に浸漬した後、熱分解して前記化合物をジルコニアに変換する方法等の従来法に従って行えば良い。使用する基材は従来と同様で良く、例えば前述の通りアルミナ系材料、アルミナ-ムライト系材料、アルミナ-マグネシア系スピネル材料、アルミナ-ムライト-コージェライト系材料、又はこれらの組

25

合せによる材料が使用される。

なお基材表面に直接ジルコニア層を被覆するのではなく、両者間に中間層を介在させても良い。この中間層は、アルミナ、アルミナージルコニア又はアルミナーマグネシア系スピネル等で形成でき、この中間層の存在により、ジルコニア層と基材とのマッチングがより良好となり、又基材中に含まれる電子部品に有害な元素、例えばシリカ等の表面への拡散を防止できる。基材表面への中間層形成はスプレーコート法、ディップコート法等を使用して行える。

ジルコニア層形成のための焼成温度は実際に電子部品を焼成する温度より高い温度で焼成して本発明の電子部品焼成用治具が使用時に劣化しないようにすることが望ましい。従って通常の電子部品焼成温度は 1200～1400℃であるので、ジルコニア層焼成温度は 1300～1600℃程度とすることが好ましい。

ジルコニア層には前記金属酸化物以外に不純物、例えば酸化亜鉛、酸化ビスマス、酸化ナトリウム及び酸化珪素等が存在すると反応を促進することがあるが、その場合にも不純物含有量は好ましくは 1 重量%以下、最大でも 5 重量%とすることが望ましい。

第 3 発明で使用する部分熔融結合材では、それ自身で基材とのマッチングを向上させる化合物である酸化アルミニウムを単独で含む場合にも、従来の酸化アルミニウムと他の金属酸化物の組み合わせの場合と同等又はそれ以上の耐剥離性及び耐摩耗性が得られ、安価で容易に調製できる部分熔融結合材で所望の強度を有する電子部品焼成用治具が得られる。

又従来にない組み合わせである酸化アルミニウムと、希土類金属酸化物、遷移金属酸化物及びアルカリ土類金属酸化物から選択される 1

種以上の金属酸化物の混合物の場合も公知の組み合わせの部分熔融結合材と同等の効果が得られ、これにより選択の幅が広がることになる。

更に希土類酸化物、遷移金属酸化物及びアルカリ土類金属酸化物から成る群から選択される2種類以上の金属酸化物の混合物である部分  
5 熔融結合材は従来存在しない新規な物質であり、焼成温度等の幅広い処理条件に適合可能な各種部分熔融結合材を提供できる。又スピネル型複合酸化物の使用も可能である。

次いで第4発明は前述の通り、3層構造の電子部品焼成用治具において、基材とジルコニア表面層及び前記基材と金属酸化物被覆層間の  
10 少なくとも一方に中間層を形成したことを特徴とする電子部品焼成用治具（以下第1態様という）であり、前記3層構造の電子部品焼成用治具において、ジルコニア表面層及び金属酸化物被覆層の少なくとも一方が1種類以上の金属酸化物から成る焼結助剤を含むことを特徴とする電子部品焼成用治具（以下第2態様という）であり、前記3層構造  
15 造の電子部品焼成用治具において、基材の側面に金属酸化物被覆層を形成したことを特徴とする電子部品焼成用治具（以下第3態様という）であり、更に前記3層構造の電子部品焼成用治具において、基材の側面に金属酸化物被覆層を形成したことを特徴とする電子部品焼成用治具（以下第4態様という）である。

20 このように第4発明は、基材の表面にジルコニア表面層を、前記基材の裏面に金属酸化物被覆層を形成した電子部品焼成用治具（3層構造治具）を対象とする。

基材表面にのみジルコニア表面層を被覆した2層構造の電子部品焼成用治具では、特にその基材が薄い場合に、焼成の際の膨張と収縮に  
25 より基材表面のジルコニア表面層に応力や歪みが発生して基材の反り

が生じることがある。特に最近の電子部品焼成用治具は、軽量で取扱いが容易で、又省エネルギーの観点から熱容量の小さな軽量で板厚の薄い焼成用治具が要請されている。その結果、基材として板厚の薄いシート材やプレス品が望まれており、前記反りが現れ易く、反りの防止が強く要請されている。

これに対し第4発明の3層構造治具では、基材表面のジルコニア表面層に加えて基材裏面に金属酸化物被覆層を形成することにより、焼成時に基材の表裏面に加わる応力や歪みを均等化して、反りを発生させないか、発生しても発生量を最小限に抑制できる。そして基材表面のジルコニア表面層と基材裏面の金属酸化物被覆層の厚さの比を調節することにより、更に効率良く反りを防止できる。

又セッターのように重ねて段組をして使用する場合には、基材裏面からの不純物蒸気が拡散して直下の基材の表面のジルコニア表面層に混入することを予防することもでき、焼成する電子部品が不純物による汚染から保護される。

ジルコニア表面層と基材及び金属酸化物被覆層と基材間に発生することのある応力や歪みをバランスさせるためには、例えばジルコニア表面層の膜厚が  $200\mu\text{m}$  であれば金属酸化物被覆層の膜厚もそれに近い膜厚、例えば  $100\sim 200\mu\text{m}$  とすることが望ましい。但しジルコニア表面層と金属酸化物被覆層の緻密度、気孔率、焼結性、熱膨張特性の相違等を考慮する必要がある、例えば金属酸化物被覆層に焼結助剤を添加して焼結性を高め、又金属酸化物被覆層を緻密質にすることにより、ジルコニア表面層に比較して膜厚を薄くして応力や歪みをバランスすることができる。

第4発明において、熱サイクルに対する耐久性、耐剥離性、耐ぼろ

つき性等の観点から、ジルコニア表面層及び金属酸化物被覆層の膜厚は  $50\mu\text{m}$  以上で  $500\mu\text{m}$  以下、好ましくは  $400\mu\text{m}$  以下であり、中間層を形成する場合にもジルコニア表面層と中間層の厚さの合計がこれらの値になるようにすることが好ましい。

- 5 第4発明に係る電子部品焼成用治具の基材の材質は、前述の第1～第3発明の材質と同様で良い。

基材裏面に形成される金属酸化物被覆層の材質としては、その主成分が、ジルコニア、アルミナ、アルミナ-ジルコニア、アルミナ-マグネシアスピネル又はマグネシアである金属酸化物を使用できる。該  
10 金属酸化物の好ましい粒径は  $0.1\sim 100\mu\text{m}$  であり、表面層と同様に焼結を促進するために焼結助剤として金属酸化物を適宜添加できる。添加量は通常  $0.5\sim 25$  重量%である。なお、ここで主成分とは  $50$  重量%超で  $100$  重量%以下の含有量の成分をいう。

- 15 本願の第1態様では、この3層構造治具の基材とジルコニア表面層の間及び／又は基材と金属酸化物被覆層の間に、中間層を形成する。

この中間層は基材とジルコニア表面層又は金属酸化物被覆層との密着性を向上させ熱サイクルに対する耐性が改善されるとともに、該ジルコニア表面層及び金属酸化物被覆層とともに基材を補強し、3層構造治具に生じる可能性のある反りの出現を更に抑制する。

- 20 この中間層の材質は特に限定されないが、アルミナ単独層やジルコニア-カルシア-アルミナ-イットリア中間層あるいはアルミナ-カルシア-マグネシアを含む中間層が使用される。

この中間層上に形成されるジルコニア表面層を構成する物質はジルコニア-カルシア-アルミナ-イットリアの複合酸化物、又はイット  
25 リア等により安定化されたジルコニアであることが望ましい。表面層

であるジルコニア表面層は、電子部品と直接接触するため、該電子部品に悪影響を与えるものであってはならず、従ってイットリア、カルシア及びマグネシア等により部分安定化又は安定化させたジルコニア又はジルコニアを含む複合酸化物を使用することが望ましい。使用可能なジルコニア粒子には、 $Y_2O_3$ やCaOで安定化又は部分安定化したジルコニア、及び未安定化ジルコニアが含まれる。

ジルコニアは温度上昇により相変態が起こるが、ジルコニアにイットリアやマグネシア等の部分溶融結合材（安定化剤）を固溶させることにより、高温相である正方晶や立方晶を室温下で「安定化」できる。

10 前記ジルコニア表面層、中間層及び金属酸化物被覆層は、スプレーコート法、ディップコート法、流し込み法、塗布熱分解法等を使用して行える。本発明の複数層構造は、全体を一度で焼成しても、個々に焼成しても良いが、一度に焼成して基材に掛かる応力や歪みを表裏面でバランスさせることが望ましい。

15 例えば基材表面にアルミナ中間層をスプレーコートし、乾燥後に、前記中間層上にジルコニア表面層をスプレーコートし、乾燥後に裏面層である金属酸化物被覆層をスプレーコートし、乾燥後に、これらの複数層を同時に焼成できる。電子部品焼成用治具の焼成温度は、実際に電子部品を焼成する温度より高い温度で焼成して焼成用治具の材料  
20 が使用時に劣化しないようにすることが望ましい。通常の電子部品の焼成温度は1200～1400℃であるので、ジルコニア層焼成温度は1300～1600℃程度とすることが好ましい。

第4発明の前記第2態様では、前記ジルコニア表面層及び前記金属酸化物被覆層の少なくとも一方に1種類以上の金属酸化物から成る焼  
25 結助剤を添加する。又前記中間層に焼結助剤を添加しても良い。

焼結助剤としては、アルミナ、 $Y_2O_3$ 等の希土類酸化物、 $ZrO_2$ 等の遷移金属酸化物及び $MgO$ 等のアルカリ土類金属酸化物から選択される1又は2以上であり、これらの金属酸化物の複合酸化物であっても良い。焼結助剤の添加量は、ジルコニア表面層、金属酸化物被覆層及び中間層のそれぞれに対し0.1~25重量%であることが好ましい。添加量が少ないと焼結に対する効果が少なくなり、多すぎると、場合によっては焼結助剤が液相を形成して電子部品と反応したり、剥離の原因になったりすることがある。例えばジルコニア表面層として#100メッシュのジルコニア骨材と平均粒径1~3 $\mu m$ のジルコニア微粒子を用い、焼結助剤として $Al_2O_3$ 、 $TiO_2$ 、 $La_2O_3$ 、 $MgO$ 等を添加できる。

第4発明の第3態様では、基材の表裏面に加えて基材の側面にもジルコニア層や他の金属酸化物被覆層を形成する。前述した通り、基材中の不純物蒸気が電子部品の焼成中に電子部品に混入して電子部品を汚染することがあるが、基材の表裏面に加えて側面も被覆することにより、ほぼ完全に基材からの不純物の混入が防止できる。

更に第4発明の第4態様では、3層構造治具の裏面側の金属酸化物被覆層がジルコニアを含有しないようにする、つまり表面側のジルコニア表面層と異なった材料で裏面側の金属酸化物被覆層を形成する。裏面側は電子部品と直接接触しないため、電子部品との反応性が低いことは要求されず、ジルコニア以外の材料で構成することが可能になる。これにより電子部品との反応性を考慮せずに、コスト面や基材との密着性を考慮して材料を決定することが可能になる。

このように、前記第4発明では、基材の表裏面に形成されたジルコニア表面層及び金属酸化物被覆層により、基材表裏面に生じることの

ある応力や歪みがバランスされて実質的に反りの発生が防止され、更に焼結助剤を有する中間層が該中間層構成粒子間の密着性と、前記基材とジルコニア表面層間の密着強度を向上させているため、バランスが取れた高強度の電子部品焼成用治具が提供できる。

- 5 又第4明は、基材表裏面に被覆が形成されて、反り等の発生が防止されるとともに、両層の一方又は両者に含有される焼結助剤が焼結性や密着性等の特性を改善する。

- 又第4発明の電子部品焼成用治具では、基材中の不純物蒸気が電子部品の焼成中に電子部品に混入して電子部品を汚染することがあるが、  
10 請求項23記載の発明のように、基材の表裏面に加えて側面も被覆することにより、ほぼ完全に基材からの不純物の飛散及びこれに起因する電子部品への不純物の混入が防止できる。

- 更に第4明では、前記基材の裏面に被覆される金属酸化物被覆層が、表面に形成されるジルコニア表面層と異なった材料で構成されてい  
15 も良く、これにより電子部品との反応性を考慮せずに、コスト面や基材との密着性の密着を考慮して金属酸化物被覆層の材料を決定することが可能になる。

本発明の上記及び他の目的、態様及び利点は、引き続き説明により更に明らかになるであろう。

20

#### 図面の簡単な説明

図1は、第1、第3及び第4発明による電子部品焼成用治具の一例を示す部分縦断面である。

- 図2は、第2発明による電子部品焼成用治具の一例を示す部分縦断  
25 面である。



図 3 は、第 4 発明における電子部品焼成用治具の一実施形態を示す縦断面図である。

図 4 は、他の実施形態を示す縦断面図である。

図 5 は、更に他の実施形態を示す縦断面図である。

5 図 6 は、第 4 発明の実施例における反りを定義する図である。

発明を実施するための最良の形態

まず第 1、第 3 及び第 4 発明の耐剥離性、耐摩耗性が向上した電子部品焼成用治具のよりよい理解のために、それらのジルコニア層の微細組織の模式図を図 1 に例示する。

図示の通り、電子部品焼成用治具は基材 11 表面にジルコニア層 12 を形成して成っている。ジルコニア層 12 内のジルコニアは、多数の粗粒ジルコニア 13 と多数の微粒ジルコニア 14 を含み、これらのジルコニア粉末 13、14 は結晶相 15 で結合されている。この結晶相 15 は、  
15 高温焼成で部分的に熔融して液相になり、その後に冷却されて結晶化すると推測され、この結晶化により各ジルコニア粉末の結合が更に強固になると考えられている。なお符号 16 は部分熔融結合材の冷却時に形成される気孔である。

次にアルミナ中間層を有する第 2 発明の耐剥離性が向上した電子部品焼成用治具のよりよい理解のために、アルミナ中間層の模式図を図 2 に示す。図示のように一部のアルミナ粒子 21 同士が焼結助剤と反応し、またアルミナ 21 と 1 種類以上の焼結助剤の反応により液相を介してアルミナ粒子同士が強固に結合される。またジルコニア表面層 22 / アルミナ中間層 23 の界面、及びアルミナ中間層 23 / 基材 24 の界面が  
25 焼結助剤や液相 25 を形成した焼結助剤を介して結合し、該液相が結晶

相 26 に変換されて耐剥離性が著しく向上し、また表面亀裂の発生が抑制されたものと考えられる。なお符号 27 は冷却時に形成される気孔である。

第 4 発明の一実施形態によると、図 3 に示す通り、電子部品焼成用治具 30 では、基材 31 面に焼結助剤を含有するアルミナ等から成る中間層 32 が形成され、更にこの中間層 32 上に焼結助剤を含有するジルコニアから成るジルコニア表面層 33 が形成されている。前記基材 31 の裏面側には焼結助剤を含有するジルコニアやアルミナーマグネシアスピネル等から成る金属酸化物被覆層 34 が形成されている。

10 この電子部品焼成用治具 30 は、基材 31 の表裏面に形成されたジルコニア表面層 33 及び金属酸化物被覆層 34 が基材表裏面に生じることのある応力や歪みがバランスさせて反りの発生を防止し、更に焼結助剤を有する中間層 32 が基材 31 とジルコニア表面層 33 間の密着強度が向上しているため、バランスが取れた高強度の電子部品焼成用治具  
15 が提供できる。

図 4 の他の実施形態の電子部品焼成用治具 40 では、基材 41 の表面にジルコニア表面層 42 が形成されるとともに、基材 41 の裏面と側面に金属酸化物被覆層 43 が被覆されている。

この電子部品焼成用治具 40 では、基材 41 の全ての面がジルコニア表面層 42 及び金属酸化物被覆層 43 で被覆されているため、焼成時に前記基材 41 中の不純物が飛散して電子部品中に混入することがなくなり、高純度の焼成済み電子部品が得られる。ジルコニア表面層 42 及び金属酸化物被覆層 43 に焼結助剤を添加すると、焼結性や強度の向上に寄与できる。

25 図 5 の更に他の実施形態の電子部品焼成用治具 50 は、上面が開口す

る箱型の匣鉢であり、基材 51 の表裏面に中間層 52 が形成され、表面側の中間層 52 表面にはジルコニア表面層 53 が、又裏面側の中間層 52 の下面には金属酸化物被覆層 54 が被覆されている。

この電子部品焼成用治具 50 では、基材 51 の表裏面に中間層 52 を介してジルコニア表面層 53 及び金属酸化物被覆層 54 が被覆されているため、表裏面の密着性を含む強度がバランスした電子部品焼成用治具が得られる。ジルコニア表面層 53、金属酸化物被覆層 54 及び中間層 52 に焼結助剤を添加すると、焼結性や強度のより以上の向上に寄与できる。

- 10 次に実施例に基づいて本発明に係る電子部品焼成用治具の実施形態を説明するが、該実施形態は本発明を限定するものではない。

#### 【実施例 1】

- 15 基材として、シリカ成分が約 10 wt % のアルミナムライト基材を使用した。ジルコニア層の主成分として、平均粒径が 80  $\mu\text{m}$  のイットリア安定化ジルコニアを 70 wt %、平均粒径が 3  $\mu\text{m}$  のイットリア安定化ジルコニアを 20 wt %、及びカルシア安定化ジルコニアを 7 wt % 用い、金属酸化物として平均粒径が 1  $\mu\text{m}$  の酸化アルミニウムを 3 wt % 添加した混合物を準備した。

- 20 また不純物として上記の粉末に対して 0.5 wt % の  $\text{SnO}_2$  を添加した。これらをボールミルで均一に混合し、水とバインダーであるポリビニルアルコールを加えてスラリーとした。このスラリーを前記の基材表面にスプレーコートした。得られたジルコニア層の厚さは約 150  $\mu\text{m}$  であった。このスプレーコートした基材を 100  $^{\circ}\text{C}$  で乾燥後、1400 ~ 1600  $^{\circ}\text{C}$  で 2 時間保持し、焼成したジルコニア層を作製して電子部品焼成用治具とした。
- 25

この電子部品焼成用治具のジルコニア層の耐剥離性及び耐摩耗性を調べるため、該電子部品焼成用治具を、3時間かけて500℃から1300℃へ急熱し、次いで3時間かけて1300℃から500℃へ急冷する熱サイクルを30回繰り返した。熱サイクル30回を繰り返したところで、剥離しなかったジルコニア層に対しては耐摩耗試験を実施した。

耐摩耗性試験はSiC研磨紙の上で、一定荷重を電子部品焼成用治具の試料に加えて、コーティング表面を研磨（一定距離で一定回数を実施）し、試料の重量減少を測定した。摩耗量は比較例2の摩耗量を1とした場合の相対値で表してある。例えば比較例2に対して摩耗量が半分であれば0.5である。これらの結果を表1に示した。

#### [実施例2]

ジルコニア層の主成分として、平均粒径が70  $\mu\text{m}$ のイットリア安定化ジルコニアを90 wt%、平均粒径が3  $\mu\text{m}$ のカルシア安定化ジルコニアを5 wt%用い、金属酸化物として平均粒径が1  $\mu\text{m}$ の酸化ランタンを2 wt%、酸化バリウムを3 wt%添加した以外は、実施例1と同様にして、混合物が得られた。これらをボールミルで均一に混合し、水とバインダーであるポリビニルアルコールを加えてスラリーとし、このスラリーを前記の基材表面にスプレーコートした。このスプレーコートした基材を100℃で乾燥後、1400～1600℃で2時間保持し、焼成したジルコニア層を作製して電子部品焼成用治具とした。得られた電子部品焼成用治具のジルコニア層の耐剥離性及び耐摩耗性を調べた。これらの結果を表1に示した。

#### 25 [実施例3]

ジルコニア層の主成分として、平均粒径が $100\mu\text{m}$ のイットリア安定化ジルコニアを $70\text{wt}\%$ 、平均粒径が $1\mu\text{m}$ のイットリア安定化ジルコニアを $26\text{wt}\%$ 用い、金属酸化物として平均粒径が $1\mu\text{m}$ の酸化カルシウムを $1\text{wt}\%$ 、酸化チタンを $3\text{wt}\%$ 添加した以外は、  
5 実施例 1 と同様にして、混合物が得られた。これらをボールミルで均一に混合し、水とバインダーであるポリビニルアルコールを加えてスラリーとし、このスラリーを前記の基材表面にスプレーコートした。このスプレーコートした基材を $100^\circ\text{C}$ で乾燥後、 $1400\sim 1600^\circ\text{C}$ で2時間保持し、焼成したジルコニア層を作製して電子部品焼成  
10 用治具とした。得られた電子部品焼成用治具のジルコニア層の耐剥離性及び耐摩耗性を調べた。これらの結果を表 1 に示した。

#### 【実施例 4】

ジルコニア層の主成分として、平均粒径が $150\mu\text{m}$ のイットリア安定化ジルコニアを $80\text{wt}\%$ 、平均粒径が $1\mu\text{m}$ の未安定化ジルコ  
15 ニアを $15\text{wt}\%$ 用い、金属酸化物として平均粒径が $1\mu\text{m}$ の酸化カルシウムを $2\text{wt}\%$ 、酸化イットリウムを $2\text{wt}\%$ 、酸化ニオブを $1\text{wt}\%$ 添加した以外は、実施例 1 と同様にして、混合物が得られた。これらをボールミルで均一に混合し、水とバインダーであるポリビニルアルコールを加えてスラリーとした。このスラリーを前記の基材表  
20 面にスプレーコートし、このスプレーコートした基材を $100^\circ\text{C}$ で乾燥後、 $1400\sim 1600^\circ\text{C}$ で2時間保持し、焼成したジルコニア層を作製して電子部品焼成用治具とした。得られた電子部品焼成用治具のジルコニア層の耐剥離性及び耐摩耗性を調べた。これらの結果を表 1 に示した。

#### 25 【実施例 5】

ジルコニア層の主成分として、平均粒径が $100\mu\text{m}$ のイットリア安定化ジルコニアを $60\text{wt}\%$ 、平均粒径が $5\mu\text{m}$ のイットリア安定化ジルコニアを $35\text{wt}\%$ 用い、金属酸化物として平均粒径が $1\mu\text{m}$ の酸化ストロンチウムを $2\text{wt}\%$ 、チタン酸バリウムを $3\text{wt}\%$ 添加した混合物に、不純物として上記の粉末に対して $0.5\text{wt}\%$ の $\text{Bi}_2\text{O}_3$ を添加した以外は、実施例1と同様にして、混合物が得られた。これらをボールミルで均一に混合し、水とバインダーであるポリビニルアルコールを加えてスラリーとし、このスラリーを前記の基材表面にスプレーコートした。このスプレーコートした基材を $100^\circ\text{C}$ で乾燥後、 $1400\sim 1600^\circ\text{C}$ で2時間保持し、焼成したジルコニア層を作製して電子部品焼成用治具とした。得られた電子部品焼成用治具のジルコニア層の耐剥離性及び耐摩耗性を調べた。これらの結果を表1に示した。

#### 【比較例1】

15     ジルコニア層の主成分として、平均粒径が $150\mu\text{m}$ のイットリア安定化ジルコニアを $20\text{wt}\%$ 、平均粒径が $5\mu\text{m}$ の未安定化ジルコニアを $50\text{wt}\%$ 用い、金属酸化物として平均粒径が $1\mu\text{m}$ の酸化バリウムを $30\text{wt}\%$ 添加した以外は、実施例1と同様にして、混合物が得られた。これらをボールミルで均一に混合し、水とバインダーであるポリビニルアルコールを加えてスラリーとし、このスラリーを前記の基材表面にスプレーコートした。このスプレーコートした基材を $100^\circ\text{C}$ で乾燥後、 $1400\sim 1600^\circ\text{C}$ で2時間保持し、焼成したジルコニア層を作製して電子部品焼成用治具とした。得られた電子部品焼成用治具のジルコニア層の耐剥離性及び耐摩耗性を調べた。これらの結果を表1に示した。

## [比較例 2]

ジルコニア層の主成分として、平均粒径が  $100\ \mu\text{m}$  のイットリア安定化ジルコニアを  $70\ \text{wt}\%$ 、平均粒径が  $1\ \mu\text{m}$  のイットリア安定化ジルコニアを  $30\ \text{wt}\%$  用いた以外は、実施例 1 と同様にして、混合物が得られた。これらをボールミルで均一に混合し、水とバインダーであるポリビニルアルコールを加えてスラリーとし、このスラリーを前記の基材表面にスプレーコートした。このスプレーコートした基材を  $100^\circ\text{C}$  で乾燥後、 $1400\sim 1600^\circ\text{C}$  で 2 時間保持し、焼成したジルコニア層を作製して電子部品焼成用治具とした。得られた電子部品焼成用治具のジルコニア層の耐剥離性及び耐摩耗性を調べた。これらの結果を表 1 に示した。

## [比較例 3]

ジルコニア層の主成分として、平均粒径が  $100\ \mu\text{m}$  のイットリア安定化ジルコニアを  $50\ \text{wt}\%$ 、平均粒径が  $1\ \mu\text{m}$  の未安定化ジルコニアを  $50\ \text{wt}\%$  用い、不純物として、酸化ケイ素を  $8\%$  添加した以外は、実施例 1 と同様にして、混合物が得られた。これらをボールミルで均一に混合し、水とバインダーであるポリビニルアルコールを加えてスラリーとし、このスラリーを前記の基材表面にスプレーコートした。このスプレーコートした基材を  $100^\circ\text{C}$  で乾燥後、 $1400\sim 1600^\circ\text{C}$  で 2 時間保持し、焼成したジルコニア層を作製して電子部品焼成用治具とした。得られた電子部品焼成用治具のジルコニア層の耐剥離性及び耐摩耗性を調べた。これらの結果を表 1 に示した。

## [表 1]

実施例	ジルコニア層主成分 (wt%, 平均粒径 $\mu\text{m}$ )	金属酸化物(wt%) (平均粒径 $1\mu\text{m}$ )	不純物 (wt%)	耐剥離性	耐摩耗性
1	Y安定化 (70%, $80\mu\text{m}$ ) Y安定化 (20%, $3\mu\text{m}$ ) C安定化 (7%, $3\mu\text{m}$ )	$\text{Al}_2\text{O}_3$ (3%)	$\text{SnO}_2$ (0.5%)	30回以上	0.14
2	Y安定化 (90%, $70\mu\text{m}$ ) C安定化 (5%, $3\mu\text{m}$ )	$\text{La}_2\text{O}_3$ (2%) $\text{BaO}$ (3%)		30回以上	0.20
3	Y安定化 (70%, $100\mu\text{m}$ ) Y安定化 (26%, $1\mu\text{m}$ )	$\text{CaO}$ (1%) $\text{TiO}_2$ (3%)		30回以上	0.16
4	Y安定化 (80%, $150\mu\text{m}$ ) 未安定化 (15%, $1\mu\text{m}$ )	$\text{CaO}$ (2%) $\text{Y}_2\text{O}_3$ (2%) $\text{Nb}_2\text{O}_5$ (1%)		30回以上	0.32
5	Y安定化 (60%, $100\mu\text{m}$ ) Y安定化 (35%, $5\mu\text{m}$ )	$\text{SrO}$ (2%) $\text{BaTiO}_3$ (3%)	$\text{Bi}_2\text{O}_3$ (0.5%)	30回以上	0.53
比較例					
1	Y安定化 (20%, $150\mu\text{m}$ ) 未安定化 (50%, $5\mu\text{m}$ )	$\text{BaO}$ (30%)		1回で剥離	
2	Y安定化 (70%, $100\mu\text{m}$ ) Y安定化 (30%, $1\mu\text{m}$ )			30回以上	1.0
3	Y安定化 (50%, $100\mu\text{m}$ ) 未安定化 (30%, $1\mu\text{m}$ )		$\text{SiO}_2$ (8%)	5回で剥離	

### [実施例 6]

基材として、シリカ成分が約 10 wt% までのアルミナムライト  
 基材を使用した。平均粒径が約  $40\mu\text{m}$  のアルミナ 97 wt%、平均  
 5 粒径が  $1\mu\text{m}$  の酸化バリウム 5 wt% を秤量し、さらにこの秤量物に  
 対して不純物として酸化珪素を 0.5 wt% 加え、ボールミル中で均  
 一に混合し、水とバインダーであるポリビニルアルコールを加えてス  
 ラリーとした。

このスラリーを前記基材表面にスプレーコートし約  $100^\circ\text{C}$  で乾燥  
 10 した。次いでこの中間層の表面に  $\text{Y}_2\text{O}_3$  安定化  $\text{ZrO}_2$  表面層をスプ  
 レーコートし約  $100^\circ\text{C}$  で乾燥した。この積層体を  $1500^\circ\text{C}$  で 2 時  
 間保持し、アルミナ中間層及びジルコニア表面層を作製した。得られ  
 た中間層及び表面層はそれぞれ、 $100$  及び  $150\mu\text{m}$  であった。

この電子部品焼成用治具のジルコニア層の耐剥離性及び亀裂の発生



を調べるため、該電子部品焼成用治具を、3時間かけて500℃から1300℃へ急熱し、次いで3時間かけて1300℃から500℃へ急冷する熱サイクルを50回繰り返した。50回の熱サイクルを繰り返した後、剥離の有無を調べ、またマイクロ스코プを用いて亀裂の発生を観察した。これらの結果を表2に示した。

#### [実施例7]

平均粒径が約40  $\mu\text{m}$ のアルミナ97wt%、平均粒径が1  $\mu\text{m}$ のチタン酸バリウム5wt%を秤量し、さらにこの秤量物に対して不純物として酸化亜鉛を0.5wt%加えた以外は実施例6と同様にして、アルミナ中間層及びジルコニア表面層を有する電子部品焼成用治具を得た。得られた電子部品焼成用治具のジルコニア層の耐剥離性及び亀裂の発生を調べた。これらの結果を表2に示した。

#### [実施例8]

平均粒径が約40  $\mu\text{m}$ のアルミナ96wt%、平均粒径が1  $\mu\text{m}$ の酸化ランタン3wt%、酸化ニオブ1wt%を秤量した以外は、実施例6と同様にして、アルミナ中間層及びジルコニア表面層を有する電子部品焼成用治具を得た。得られた電子部品焼成用治具のジルコニア層の耐剥離性及び亀裂の発生を調べた。これらの結果を表2に示した。

#### [実施例9]

平均粒径が約40  $\mu\text{m}$ のアルミナ94wt%、平均粒径が1  $\mu\text{m}$ のチタン酸アルミ5wt%、酸化セリウム1wt%を秤量した以外は、実施例6と同様にして、アルミナ中間層及びジルコニア表面層を有する電子部品焼成用治具を得た。得られた電子部品焼成用治具のジルコニア層の耐剥離性及び亀裂の発生を調べた。これらの結果を表2に示した。

## [実施例 10]

平均粒径が約  $40\ \mu\text{m}$  のアルミナ  $95\ \text{wt}\%$ 、平均粒径が  $1\ \mu\text{m}$  の酸化チタン  $2\ \text{wt}\%$ 、酸化鉄  $1\ \text{wt}\%$ 、酸化バリウム  $2\ \text{wt}\%$  を秤量した以外は、実施例 6 と同様にして、アルミナ中間層及びジルコニア表面層を有する電子部品焼成用治具を得た。得られた電子部品焼成用治具のジルコニア層の耐剥離性及び亀裂の発生を調べた。これらの結果を表 2 に示した。

## [比較例 4]

平均粒径が約  $40\ \mu\text{m}$  のアルミナ  $100\ \text{wt}\%$  を秤量した以外は、実施例 6 と同様にして、アルミナ中間層及びジルコニア中間層を有する電子部品焼成用治具を得た。得られた電子部品焼成用治具のジルコニア層の耐剥離性及び亀裂の発生を調べた。これらの結果を表 2 に示した。

## [比較例 5]

平均粒径が約  $40\ \mu\text{m}$  のアルミナ  $60\ \text{wt}\%$ 、平均粒径が  $1\ \mu\text{m}$  の酸化バリウム  $4.0\ \text{wt}\%$  を秤量した以外は、実施例 6 と同様にして、アルミナ中間層及びジルコニア中間層を有する電子部品焼成用治具を得た。得られた電子部品焼成用治具のジルコニア層の耐剥離性及び亀裂の発生を調べた。これらの結果を表 2 に示した。

## [比較例 6]

平均粒径が約  $40\ \mu\text{m}$  のアルミナ  $90\ \text{wt}\%$  を秤量し、さらにこの秤量物に対して不純物として酸化ビスマス  $10\ \text{wt}\%$  を加えた以外は、実施例 6 と同様にして、アルミナ中間層及びジルコニア中間層を有する電子部品焼成用治具を得た。得られた電子部品焼成用治具のジルコニア層の耐剥離性及び亀裂の発生を調べた。これらの結果を表 2 に示

した。

[表 2]

実施例	アルミナ 中間層 (wt%)	金属酸化物 (wt%)	不純物 (wt%)	ジルコニア 表面層	耐剥離 性	表面層 の亀裂 の有無
6	97%	BaO: 3%	SiO <sub>2</sub> : 0.5%	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 安定化 ZrO <sub>2</sub>	50回以 上	無し
7	97%	BaTiO <sub>3</sub> : 3%	ZnO: 2%	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 安定化 ZrO <sub>2</sub> +未安定化 ZrO <sub>2</sub>	50回以 上	無し
8	96%	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 3% Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> : 1%		Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 安定化 ZrO <sub>2</sub>	50回以 上	無し
9	94%	Al <sub>2</sub> TiO <sub>5</sub> : 5% CeO <sub>2</sub> : 1%		Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 安定化 ZrO <sub>2</sub>	50回以 上	無し
10	95%	TiO <sub>2</sub> : 2% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 1% BaO: 2%		Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 安定化 ZrO <sub>2</sub> +未安定化 ZrO <sub>2</sub>	50回以 上	無し
比較例						
4	100%			Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 安定化 ZrO <sub>2</sub>	16回	有り
5	60%	BaO: 40%		Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 安定化 ZrO <sub>2</sub> +未安定化 ZrO <sub>2</sub>	1回	有り
6	100%		Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 10%	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 安定化 ZrO <sub>2</sub> +未安定化 ZrO <sub>2</sub>	1回で 膜が溶 融	

### [実施例 11]

- 5 基材として、シリカ成分が約 10 重量%までのアルミナ-ムライト基  
材を使用した。

粗粒ジルコニアとして平均粒径が約 80  $\mu$ mであるイットリアで安  
定化させたジルコニアを 70 重量%、微粒ジルコニアとして平均粒径が  
約 3  $\mu$ mでイットリアで安定化させたジルコニアを 20 重量%及び平  
10 均粒径が約 3  $\mu$ mでカルシアで安定化させたジルコニアを 5 重量%、  
部分熔融結合材として平均粒径が約 1  $\mu$ mのアルミナ 5 重量%を準備  
した。

これらをボールミルで均一に混合し、水とバインダーであるポリビ

ニルアルコールを加えてスラリとした。このスラリを前記基材表面にスプレーコートした。得られたジルコニア層の厚さは約 150  $\mu\text{m}$ であった。このスプレーコートした基材を 100  $^{\circ}\text{C}$ で乾燥後、1400~1600 $^{\circ}\text{C}$ で2時間保持し、焼成したジルコニア層を作製して電子部品焼成用治具とした。なお作製された電子部品焼成用治具のジルコニア層には1重量%未満の不純物（酸化亜鉛）が混入していた。

この電子部品焼成用治具のジルコニア層の耐剥離性及び耐摩耗性を調べるため、該電子部品焼成用治具を、3時間掛けて 500  $^{\circ}\text{C}$ から1300 $^{\circ}\text{C}$ へ急熱し、次いで3時間掛けて1300 $^{\circ}\text{C}$ から 500  $^{\circ}\text{C}$ へ急冷する熱サイクルを繰り返した。熱サイクルを30回繰り返したところで、剥離しなかったジルコニア層に対して耐摩耗性試験を実施した。

耐摩耗性試験はSiC研磨紙の上で、一定荷重を電子部品焼成用治具の試料に加え、コーティング表面を研磨（一定距離で一定回数を実施）し、試料の重量減少（摩耗量）を測定した。この摩耗量を表3に示した。なお摩耗量は比較例8の摩耗量を1とした場合の相対値で表してある。

#### [実施例12]

粗粒ジルコニアとして平均粒径が約 70  $\mu\text{m}$ であるイットリアで安定化させたジルコニアを91重量%、微粒ジルコニアとして平均粒径が約 3  $\mu\text{m}$ でカルシアで安定化させたジルコニアを3重量%、部分熔融結合材として平均粒径が約 1  $\mu\text{m}$ のアルミナ3重量%と平均粒径が約 1  $\mu\text{m}$ のチタニア3重量%の混合物を使用したこと以外は実施例11と同様にして電子部品焼成用治具を作製した。なおジルコニア層中には不純物の混入が見られなかった。

実施例11と同様に熱サイクルを30回繰り返して剥離しなかったの

で、ジルコニア層に対して耐摩耗性試験を実施した。耐摩耗性指数は表 3 に示す通り 0.20 であった。

[実施例 1 3]

粗粒ジルコニアとして平均粒径が約 100  $\mu\text{m}$ であるイットリアで安定化させたジルコニアを 70 重量%、微粒ジルコニアとして平均粒径が約 1  $\mu\text{m}$ でイットリアで安定化させたジルコニアを 15 重量%、部分溶融結合材として平均粒径が約 1  $\mu\text{m}$ のランタニア ( $\text{La}_2\text{O}_3$ ) 5 重量%と平均粒径が約 1  $\mu\text{m}$ の  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{MgO}$ スピネル 10 重量%の混合物を使用したこと以外は実施例 1 1 と同様にして電子部品焼成用治具を作製した。なおジルコニア層中には不純物の混入が見られなかった。

実施例 1 1 と同様に熱サイクルを 30 回繰り返し剥離しなかったの  
で、ジルコニア層に対して耐摩耗性試験を実施した。耐摩耗性指数は表 3 に示す通り 0.22 であった。

15 [実施例 1 4]

粗粒ジルコニアとして平均粒径が約 150  $\mu\text{m}$ であるイットリアで安定化させたジルコニアを 80 重量%、微粒ジルコニアとして平均粒径が約 1  $\mu\text{m}$ である未安定化ジルコニアを 10 重量%、部分溶融結合材として平均粒径が約 1  $\mu\text{m}$ のカルシア 5 重量%と平均粒径が約 1  $\mu\text{m}$ の  
20 マグネシア 5 重量%の混合物を使用したこと以外は実施例 1 1 と同様にして電子部品焼成用治具を作製した。なお作製された電子部品焼成用治具のジルコニア層には 1 重量%未満の不純物 (酸化ビスマス) が混入していた。

実施例 1 1 と同様に熱サイクルを 30 回繰り返し剥離しなかったの  
25 で、ジルコニア層に対して耐摩耗性試験を実施した。耐摩耗性指数は

表 3 に示す通り 0.31 であった。

【実施例 15】

粗粒ジルコニアとして平均粒径が約 100  $\mu\text{m}$ であるカルシアで安定化させたジルコニアを 60 重量%、微粒ジルコニアとして平均粒径が約 5  $\mu\text{m}$ でイットリアで安定化させたジルコニアを 30 重量%、部分溶融結合材として平均粒径が約 1  $\mu\text{m}$ のストロンチア( $\text{SrO}$ ) 3 重量%、平均粒径が約 1  $\mu\text{m}$ のチタン酸バリウム( $\text{TiBaO}_3$ ) 2 重量%及び平均粒径が約 1  $\mu\text{m}$ のイットリア 5 重量%の混合物を使用したこと以外は実施例 11 と同様にして電子部品焼成用治具を作製した。なお  
10 ジルコニア層中には不純物の混入が見られなかった。

実施例 11 と同様に熱サイクルを 30 回繰り返し剥離しなかったもので、ジルコニア層に対して耐摩耗性試験を実施した。耐摩耗性指数は表 3 に示す通り 0.18 であった。

【比較例 7】

15 粗粒ジルコニアとして平均粒径が約 150  $\mu\text{m}$ であるイットリアで安定化させたジルコニアを 50 重量%、微粒ジルコニアとして平均粒径が約 5  $\mu\text{m}$ で未安定化ジルコニアを 50 重量%使用し、部分溶融結合材は使用しなかったこと以外は実施例 11 と同様にして電子部品焼成用治具を作製した。

20 実施例 11 と同様に熱サイクルを繰り返したところ、5 サイクルでジルコニア層が剥離した。

【比較例 8】

粗粒ジルコニアとして平均粒径が約 100  $\mu\text{m}$ であるイットリアで安定化させたジルコニアを 70 重量%、微粒ジルコニアとして平均粒径が約 1  $\mu\text{m}$ でイットリアで安定化させたジルコニアを 30 重量%使用  
25

し、部分溶融結合材は使用しなかったこと以外は実施例 1 1 と同様に  
して電子部品焼成用治具を作製した。

実施例 1 1 と同様に熱サイクルを 30 回繰り返しても剥離しなかつ  
た。しかし、上述の摩耗試験の結果、容易にジルコニア層の脱粒が起  
こり、電子部品焼成用治具として使用できないレベルであることが分  
5 かった。

[表 3]

実施例	ジルコニア層主成分 (重量%、平均粒径 $\mu\text{m}$ )	部分溶融結合材 (重量%、平均 粒径 $\mu\text{m}$ )	不純物 (重量 %)	耐剥離性	耐磨耗性
11	Y安定化 (70%、80 $\mu\text{m}$ ) Y安定化 (20%、3 $\mu\text{m}$ ) C安定化 (5%、3 $\mu\text{m}$ )	ジルコニア (5%、1 $\mu\text{m}$ )	酸化亜鉛 1%以下	30回以上	0.14
12	Y安定化 (91%、70 $\mu\text{m}$ ) C安定化 (3%、3 $\mu\text{m}$ )	ジルコニア (3%、1 $\mu\text{m}$ ) ジルコニア (3%、1 $\mu\text{m}$ )	—	30回以上	0.20
13	Y安定化 (70%、100 $\mu\text{m}$ ) Y安定化 (15%、1 $\mu\text{m}$ )	ジルコニア (5%、1 $\mu\text{m}$ ) ジルコニア-マグネシア スピネル (10%、1 $\mu\text{m}$ )	—	30回以上	0.22
14	Y安定化 (80%、150 $\mu\text{m}$ ) 未安定化 (10%、1 $\mu\text{m}$ )	ジルコニア (5%、1 $\mu\text{m}$ ) マグネシア (5%、1 $\mu\text{m}$ )	酸化亜鉛 1%以下	30回以上	0.31
15	C安定化 (62%、100 $\mu\text{m}$ ) Y安定化 (30%、5 $\mu\text{m}$ )	ジルコニア (3%、1 $\mu\text{m}$ ) ジルコニア (5%、1 $\mu\text{m}$ )	—	30回以上	0.18
比較例					
7	Y安定化 (50%、150 $\mu\text{m}$ ) 未安定化 (50%、5 $\mu\text{m}$ )	—	—	5回で剥離	—
8	Y安定化 (70%、100 $\mu\text{m}$ ) Y安定化 (30%、1 $\mu\text{m}$ )	—	—	30回以上	1.0

[実施例 1 6]

10 平均粒径 30  $\mu\text{m}$  のアルミナに、水とバインダーであるポリビニルアルコールを加えてスラリーとし、このスラリーを実施例 11 の基材上にスプレーコートし、100℃で乾燥して中間層を形成した。更にこの中間層上に実施例 1 1 と同様にしてジルコニア層を形成して電子部品焼

成用治具を作製した。焼成後のジルコニア層と中間層の合計膜厚は約 250  $\mu\text{m}$  であった。

実施例 1 1 と同様に熱サイクルを 30 回繰り返し剥離しなかったの  
で、ジルコニア層に対して耐摩耗性試験を実施した。耐摩耗性指数は  
5 0.12 であった。この結果を表 4 に示した。

[表 4]

実施例	ジルコニア層主成分 (重量%、平均粒径 $\mu\text{m}$ )	部分溶融結合材 (重量%、平均 粒径 $\mu\text{m}$ )	中間層 (材料、 厚さ)	不純物 (重量 %)	耐剝離性	耐摩耗性
16	Y安定化 (70%、80 $\mu\text{m}$ ) Y安定化 (20%、3 $\mu\text{m}$ ) C安定化 (5%、3 $\mu\text{m}$ )	7 $\mu\text{m}$ (5%、 1 $\mu\text{m}$ )	7 $\mu\text{m}$ 250 $\mu\text{m}$	酸化亜鉛 1 %以下	30回以上	0.12

[実施例 1 7]

基材として、シリカ成分が約 10 重量%までのアルミナームライト基  
10 材 (150mm $\times$ 150mm $\times$ 板厚 3 mm) を使用した。

ジルコニア表面層用材料として、#100 メッシュのイットリア安定  
化ジルコニアを 70 重量%、平均粒径 3  $\mu\text{m}$  の未安定化ジルコニアを  
25 重量%及び焼結助剤としてアルミナ (2 重量%)、イットリア (1  
重量%) 及びカルシア (2 重量%) を合計で 5 重量%添加した混合物  
15 を準備した。

この混合物をボールミルで均一に混合し、水とバインダーであるポリ  
ビニルアルコールを加えてスラリーとした。このスラリーを前記基  
材表面にスプレーコートし、100 $^{\circ}\text{C}$ で乾燥した。次いで基材裏面に、  
ジルコニア表面層の被覆に使用したものと同一のスラリーをスプレー  
20 コートした後、100 $^{\circ}\text{C}$ で乾燥した。

このようにして得られた被覆を有する基材を 1500 $^{\circ}\text{C}$ で 2 時間保持  
し、電子部品焼成用治具を作製した。焼成後のジルコニア表面層の膜



厚は約 250  $\mu$ m、裏面の金属酸化物被覆層の膜厚は約 250  $\mu$ mであった。

得られた電子部品焼成用治具の反り[図 6 に示した“a”(基材の対角線の交点)]を測定したところ、実質的に反りは発生していなかった。

- 5 又耐剥離性を調べるため、前記電子部品焼成用治具を 3 時間掛けて 500℃から 1300℃に急熱し、次いで 3 時間掛けて 1300℃から 500℃に急冷する熱サイクルを 50 回繰り返したが、ジルコニア表面層及び金属酸化物被覆層に亀裂及び剥離は観察されなかった。又熱サイクル後にも反りは見られなかった。これらの結果を表 5 に示した。

10 【実施例 18】

平均粒径が約 30  $\mu$ m のアルミナ 97 重量%、焼結助剤として平均粒径が約 1  $\mu$ m のカルシアを 3 重量%秤量し、ボールミルで均一に混合し、水とバインダーであるポリビニルアルコールを加えてスラリーとした。このスラリーを実施例 17 と同じ前記基材表面にスプレーコー

15 トし、100℃で乾燥して中間層を形成した。次いでこの中間層表面に、実施例 17 と同じジルコニア表面層を、更に基材裏面に実施例 17 と同じ金属酸化物被覆層を、それぞれ実施例 17 と同じ条件で形成した。

焼成後に得られたジルコニア表面層、金属酸化物被覆層及び中間層の膜厚はそれぞれ、約 150  $\mu$ m、約 200  $\mu$ m 及び約 100  $\mu$ m であった。

- 20 実施例 17 と同様にして得られた電子部品焼成用治具を評価したところ、反りの発生はなく、又熱サイクル後の反り、亀裂及び剥離も見られなかった。これらの結果を表 5 に示した。

【実施例 19】

- ジルコニア表面層の焼結助剤として、アルミナ(2 重量%)、イット
- 25 リア(1 重量%)及びマグネシア(2 重量%)を合計で 5 重量%用い、

裏面側の金属酸化物被覆層として平均粒径  $30\mu\text{m}$  のアルミナ粒子を用いたこと以外は、実施例 17 と同様にして電子部品焼成用治具を作製した。

5 焼成後に得られたジルコニア表面層及び金属酸化物被覆層の膜厚はそれぞれ、約  $200\mu\text{m}$  及び約  $70\mu\text{m}$  であった。

実施例 17 と同様にして得られた電子部品焼成用治具を評価したところ、反りの発生はなく、又熱サイクル後の反り、亀裂及び剥離も見られなかった。これらの結果を表 5 に示した。

#### [実施例 20]

10 裏面の金属酸化物被覆層として平均粒径約  $30\mu\text{m}$  のアルミナ・マグネシアスピネル粒子を用いたこと以外は、実施例 19 と同様にして電子部品焼成用治具を作製した。

焼成後に得られたジルコニア表面層及び金属酸化物被覆層の膜厚はそれぞれ、約  $200\mu\text{m}$  及び約  $100\mu\text{m}$  であった。

15 実施例 17 と同様にして得られた電子部品焼成用治具を評価したところ、反りの発生はなく、又熱サイクル後の反り、亀裂及び剥離も見られなかった。これらの結果を表 5 に示した。

#### [実施例 21]

20 基材と金属酸化物被覆層の間にも、基材とジルコニア表面層間に形成した中間層と同一の中間層を同一条件で形成したこと以外は実施例 18 と同じ電子部品焼成用治具を作製した。ジルコニア表面層及び金属酸化物被覆層の膜厚は共に  $150\mu\text{m}$ 、両中間層の膜厚は共に  $100\mu\text{m}$  であった。

25 実施例 17 と同様にして得られた電子部品焼成用治具を評価したところ、反りの発生はなく、又熱サイクル後の反り、亀裂及び剥離も見

られなかった。これらの結果を表 5 に示した。

【比較例 9】

ジルコニア表面層として、#100 メッシュのイットリア安定化ジルコニアを 75 重量%、平均粒径が  $3\ \mu\text{m}$  の未安定化ジルコニアを 25 重量%用いた。焼結助剤を用いず、更に裏面側の金属酸化物被覆層を形成しなかったこと以外は、実施例 17 と同様にして電子部品焼成用治具を作製した。ジルコニア表面層の膜厚は  $250\ \mu\text{m}$  であった。

実施例 17 と同様にして得られた電子部品焼成用治具を評価したところ、焼成後に約  $1\ \text{mm}$  の反りが発生し、又 32 回の熱サイクルで膜が剥離した。これらの結果を表 5 に示した。

【比較例 10】

裏面側の金属酸化物被覆層を形成しなかったこと以外は、実施例 18 と同様にして電子部品焼成用治具を作製した。ジルコニア表面層の膜厚は  $500\ \mu\text{m}$  であった。

実施例 17 と同様にして得られた電子部品焼成用治具を評価したところ、焼成後に約  $1.5\ \text{mm}$  の反りが発生し、又 10 回の熱サイクルで膜に亀裂が発生した。これらの結果を表 5 に示した。

【表 5】

	ジルコニア表面層 (wt%, メッシュ又は平均粒径)	表面層の 焼結助剤 (wt%)	表面層の 膜厚 ( $\mu\text{m}$ )	7μm以下 中間層 (wt%, 平均粒 径)	中間層 の焼結 助剤 (wt%)	表面層 側中間 層の膜 厚 ( $\mu\text{m}$ )	裏面層 (平均 粒径)	裏面層 の膜厚 ( $\mu\text{m}$ )	焼成後 の基材 の反り	50回の 熱処理 後の基 材の反り等
実施例 17	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 安定化 (70% #100 メッシュ) 未安定化 (25%、 3 $\mu\text{m}$ )	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (2) Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (1) CaO (2)	250	なし			表面層 と同一	250	なし	反り、 剝離、 亀裂な し
実施例 18	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 安定化 (70% #100 メッシュ) 未安定化 (25%、 3 $\mu\text{m}$ )	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (2) Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (1) CaO (2)	150	97% 30 $\mu\text{m}$	CaO 3%	100	表面層 と同一	200	なし	反り、 剝離、 亀裂な し
実施例 19	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 安定化 (70% #100 メッシュ) 未安定化 (25%、 3 $\mu\text{m}$ )	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (2) Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (1) MgO (2)	200	なし			アルミ ナ 30 $\mu\text{m}$	70	なし	反り、 剝離、 亀裂な し
実施例 20	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 安定化 (70% #100 メッシュ) 未安定化 (25%、 3 $\mu\text{m}$ )	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (2) Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (1) MgO (2)	200	なし			7μm以下 メッシュ 30 $\mu\text{m}$	100	なし	反り、 剝離、 亀裂な し
実施例 21	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 安定化 (70% #100 メッシュ) 未安定化 (25%、 3 $\mu\text{m}$ )	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (2) Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (1) CaO (2)	150	97% 30 $\mu\text{m}$	CaO 3%	100	表面層 と同一	150	なし	反り、 剝離、 亀裂な し
比較例 9	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 安定化 (75% #100 メッシュ) 未安定化 (25%、 3 $\mu\text{m}$ )	なし	250	なし			なし		約1 mmの 反り	32回で 剝離
比較例 10	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 安定化 (70% #100 メッシュ) 未安定化 (25%、 3 $\mu\text{m}$ )	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (2) Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (1) CaO (2)	500	97% 30 $\mu\text{m}$	CaO 3%	250	なし		約1.5 mmの 反り	10回で 亀裂が 発生

(\*) 実施例21では基材と裏面層間に、表面層と基材間に形成したものと同一中間層を形成した。

前記実施態様は例示のために記載したもので、本発明は前記実施態様に限定されるべきではなく、当業者により、種々の修正や変形が、本発の範囲から逸脱することなく行われる。

## 請求の範囲

1. 基材、該基材表面に被覆されたジルコニア層を含んで成る電子部品焼成用治具において、耐剥離性及び耐摩耗性を向上するために液相を形成する1種以上の金属酸化物を有するジルコニア層を焼成して、焼結後にこれらの液相が結晶化することを特徴とする電子部品焼成用治具。  
5
2. ジルコニア層に含まれる金属酸化物として、希土類酸化物、アルカリ土類酸化物、及び遷移金属酸化物から選択される1種以上の金属酸化物又は酸化アルミニウムを含んで成ることを特徴とする請求項1に記載の電子部品焼成用治具。  
10
3. ジルコニア層に含まれる金属酸化物が、希土類酸化物、アルカリ土類酸化物、及び遷移金属酸化物から選択される2種以上から成る複合酸化物である請求項1に記載の電子部品焼成用治具。
4. 希土類酸化物、アルカリ土類酸化物、及び遷移金属酸化物から選択される1種以上の金属酸化物又は酸化アルミニウム以外にジルコニア層に含まれる不純物が5wt%以下であることを特徴とする請求項1に記載の電子部品焼成用治具。  
15
5. ジルコニア層を形成する主成分のジルコニアが安定化、部分安定化又は未安定化ジルコニアであることを特徴とする請求項1に記載の電子部品焼成用治具。  
20
6. 基材、該基材表面に被覆された酸化アルミニウムを含んで成る中間層、及び該中間層上に形成されたジルコニア表面層を含んで成ることを特徴とする電子部品焼成用治具において、ジルコニア表面層／中間層／基材から成る電子部品焼成用治具の焼成に際して、耐剥離性を向上するために中間層が焼結助剤として1種以上の金属酸化物を含んで成る  
25

ことを特徴とする電子部品焼成用治具。

7. 中間層に含まれる焼結助剤が、酸化イットリウムを除く希土類酸化物、酸化ジルコニウムを除く遷移金属酸化物、及び酸化バリウムから選択される1種以上の金属酸化物を含んで成ることを特徴とする請求

5 項6に記載の電子部品焼成用治具。

8. 中間層に含まれる焼結助剤が、酸化イットリウムを除く希土類酸化物、酸化ジルコニウムを除く遷移金属酸化物、及び酸化バリウムから選択される2種以上から成る複合酸化物である請求項6に記載の電子部品焼成用治具。

10 9. 焼結助剤及び酸化アルミニウム以外に中間層に含まれる不純物が5wt%以下であることを特徴とする請求項6に記載の電子部品焼成用治具。

10. 平均粒径30~500  $\mu\text{m}$ の粗粒ジルコニアと平均粒径0.1~10  $\mu\text{m}$ の微粒ジルコニアを、部分熔融結合材により結合して形成したジルコニア層を基材上に被覆した電子部品焼成用治具において、部分熔融結合材が酸化アルミニウム又はアルミナ・マグネシア系スピネル複合酸化物であることを特徴とする電子部品焼成用治具。

11. 平均粒径30~500  $\mu\text{m}$ の粗粒ジルコニアと平均粒径0.1~10  $\mu\text{m}$ の微粒ジルコニアを、部分熔融結合材により結合して形成したジルコニア層を基材上に被覆した電子部品焼成用治具において、部分熔融結合材が、希土類金属酸化物、遷移金属酸化物及びアルカリ土類金属酸化物から選択される1種以上の金属酸化物と酸化アルミニウムの混合物であることを特徴とする電子部品焼成用治具。

12. 平均粒径30~500  $\mu\text{m}$ の粗粒ジルコニアと平均粒径0.1~10  $\mu\text{m}$ の微粒ジルコニアを、部分熔融結合材により結合して形成したジルコ

ニア層を基材上に被覆した電子部品焼成用治具において、部分熔融結合材が希土類酸化物、遷移金属酸化物及びアルカリ土類金属酸化物から成る群から選択される2種類以上の金属酸化物の混合物であることを特徴とする電子部品焼成用治具。

- 5 13. 平均粒径 30~500  $\mu\text{m}$ の粗粒ジルコニアと平均粒径 0.1 ~10  $\mu\text{m}$ の微粒ジルコニアを、部分熔融結合材により結合して形成したジルコニア層を基材上に被覆した電子部品焼成用治具において、部分熔融結合材が、希土類金属酸化物、遷移金属酸化物及びアルカリ土類金属酸化物から選択される1種以上の金属酸化物とアルミナ・マグネシア系スピネル型複合酸化物の混合物であることを特徴とする電子部品焼成用治具。

10 14. 基材とジルコニア層の間に、中間層を形成した請求項 10~13 のいずれか1項に記載の電子部品焼成用治具。

15 15. 中間層が、アルミナ、アルミナ-ジルコニア又はアルミナ-マグネシア系スピネルを含む請求項 14 に記載の電子部品焼成用治具。

- 15 16. 基材が煉瓦質又は磁器質である請求項 10 から 15 までのいずれか1項に記載の電子部品焼成用治具。

17. 粗粒ジルコニアと、微粒ジルコニア及び部分熔融結合材との重量比が 75 : 25 から 25 : 75 である請求項 10 から 16 までのいずれか1項に記載の電子部品焼成用治具。

- 20 18. 部分熔融結合材の、粗粒ジルコニア+微粒ジルコニア+部分熔融結合材に対する重量比が3重量%以上25重量%未満である請求項 10 から 17 までのいずれか1項に記載の電子部品焼成用治具。

19. 基材の表面にジルコニア表面層を、前記基材の裏面に金属酸化物被覆層を形成した電子部品焼成用治具において、前記基材とジルコニア

- 25 表面層間及び前記基材と金属酸化物被覆層間の少なくとも一方に中間

層を形成したことを特徴とする電子部品焼成用治具。

20. 中間層に 1 種類以上の金属酸化物から成る焼結助剤が添加されている請求項 19 に記載の電子部品焼成用治具。

21. 基材の表面にジルコニア表面層を、前記基材の裏面に金属酸化物被覆層を形成した電子部品焼成用治具において、前記ジルコニア表面層及び前記金属酸化物被覆層の少なくとも一方が 1 種類以上の金属酸化物から成る焼結助剤を含むことを特徴とする電子部品焼成用治具。

22. 焼結助剤が、アルミナ、希土類酸化物、遷移金属酸化物及びアルカリ土類金属酸化物から成る群から選択される 1 種類以上の酸化物又はそれらの混合物、又はこれらの複合酸化物である請求項 21 に記載の電子部品焼成用治具。

23. 基材の表面にジルコニア表面層を、前記基材の裏面に金属酸化物被覆層を形成した電子部品焼成用治具において、前記基材の側面に金属酸化物被覆層を形成したことを特徴とする電子部品焼成用治具。

24. 金属酸化物被覆層の主成分が、ジルコニア、アルミナ、アルミナ-ジルコニア、アルミナ-マグネシアスピネル及びマグネシアから選択される酸化物である請求項 23 に記載の電子部品焼成用治具。

25. 基材の表面にジルコニア表面層を、前記基材の裏面に金属酸化物被覆層を形成した電子部品焼成用治具において、前記金属酸化物被覆層がジルコニアを含有しないことを特徴とする電子部品焼成用治具。

26. ジルコニア表面層及び金属酸化物被覆層の厚さが 50~500  $\mu\text{m}$  である請求項 19 から 25 までのいずれか 1 項に記載の電子部品焼成用治具。

27. 基材が煉瓦質又は磁器質である請求項 19 から 26 までのいずれか 1 項に記載の電子部品焼成用治具。



図 1

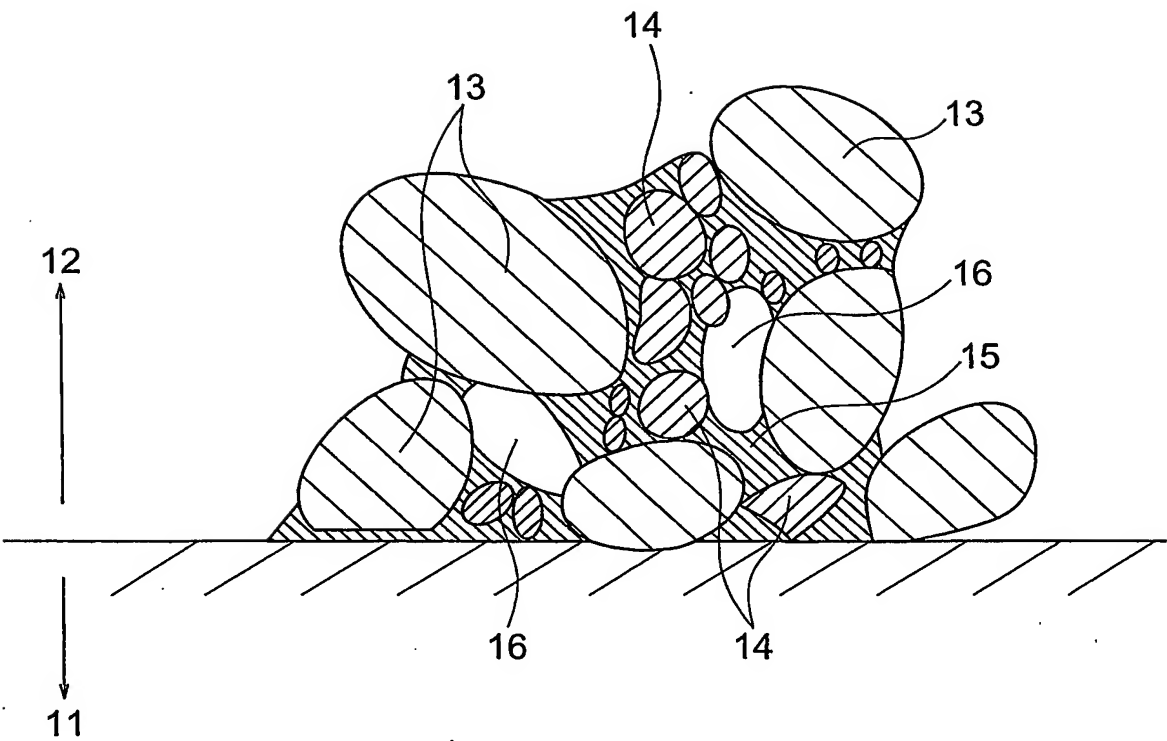


図2

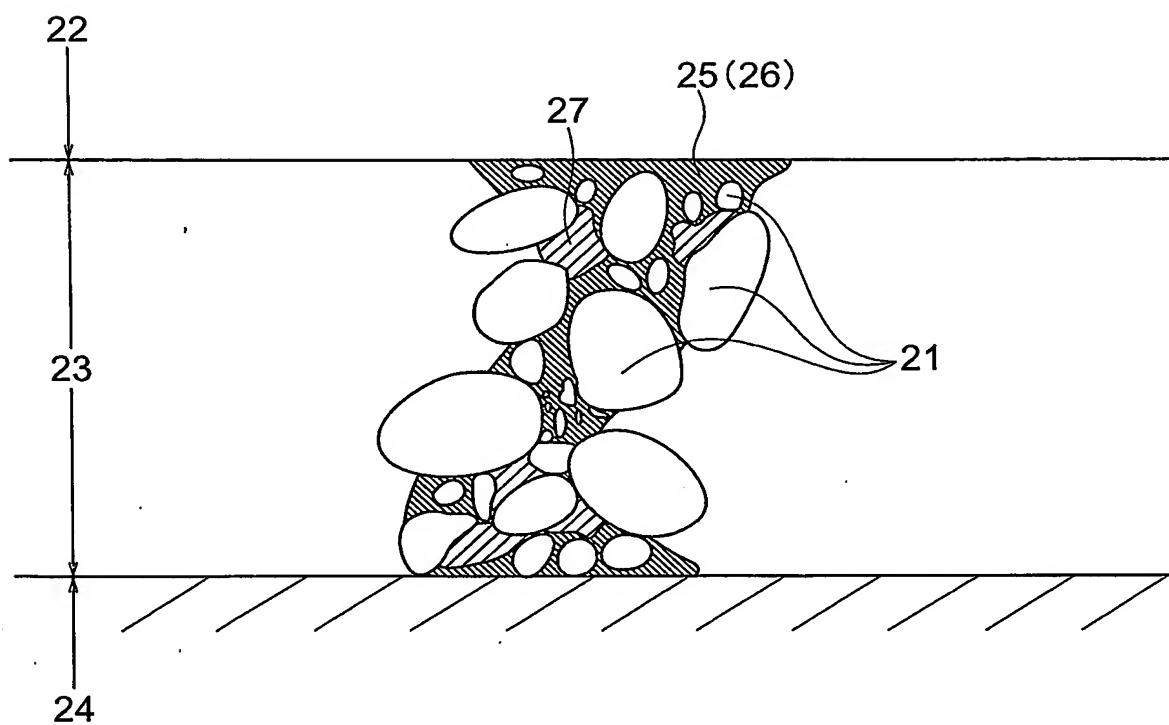


図3

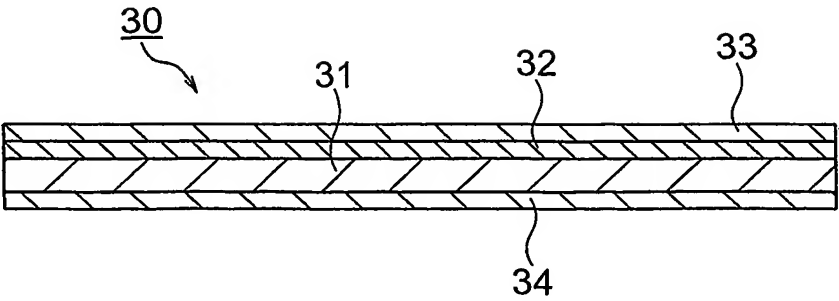


図4

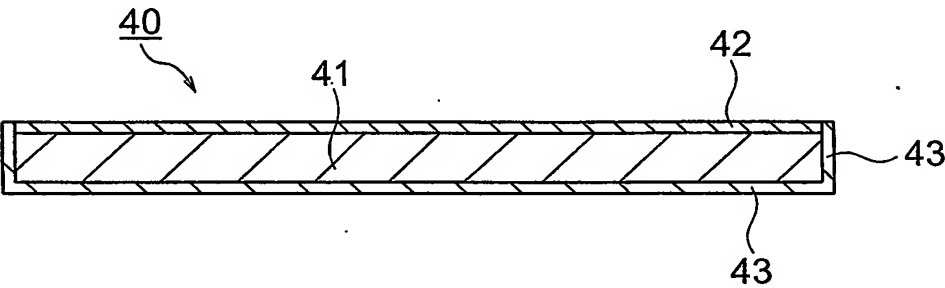


図5

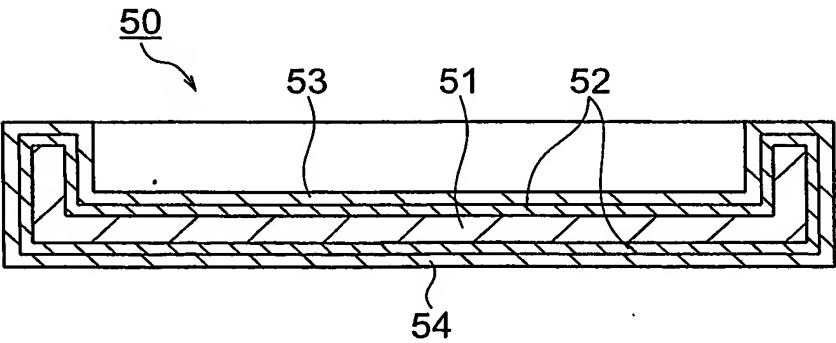
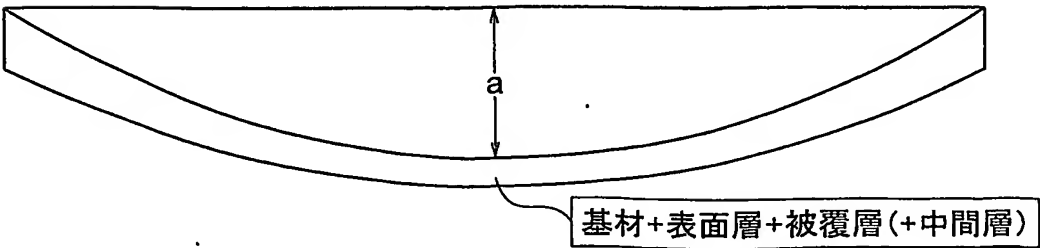


図6



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/11124

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.<sup>7</sup> C04B35/64, F27D3/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.<sup>7</sup> C04B35/64, F27D3/12

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2002-114578 A (Mitsui Mining & Smelting Co., Ltd.), 16 April, 2002 (16.04.02), Par. Nos. [0006] to [0007], [0012] to [0015] (Family: none)	1-6, 11, 14-18 7-10, 12, 13, 19-25
X Y	US 5804324 A (TOSHIBA CERAMICS CO., LTD.), 08 September, 1998 (08.09.98), Claims 1, 7 to 10; column 7, line 21 to column 8, line 34 & JP 8-253381 A Claims 1, 7 to 10, Par. Nos. [0028] to [0033]	1-5 6-25

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:  
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  
 "E" earlier document but published on or after the international filing date  
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone  
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art  
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
14 November, 2003 (14.11.03)Date of mailing of the international search report  
02 December, 2003 (02.12.03)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. C04B 35/64 F27D 3/12

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. C04B 35/64 F27D 3/12

## 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2003年

日本国登録実用新案公報 1994-2003年

日本国実用新案登録公報 1996-2003年

## 国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2002-114578 A (三井金属鉱業株式会社) 2002.04.16	1-6, 11,
Y	段落0006-0007, 0012-0015 (ファミリーなし)	14-18 7-10, 12, 13 19-25
X	US 5804324 A (TOSHIBA CERAMICS CO., LTD.) 1998.09.08	1-5
Y	特許請求の範囲第1, 7-10項, 第7欄第21行-第8欄第34行 &JP 8-253381 A 請求項1, 7-10, 段落0028-0033	6-25

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

14.11.03

国際調査報告の発送日

02.12.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

大橋 賢一



4T

8825

電話番号 03-3581-1101 内線 6791